

Die Versuche ergaben⁶¹⁾, daß die in der Fragestellung aufgeworfenen Fragen folgendermaßen beantwortet werden müssen:

1. Das bis zu einer höchsten Menge von 31,0 kg verabreichte Süßpreßfutter wurde von sämtlichen Versuchstieren gerne aufgenommen, begierig gefressen und auch bei der doppelten Menge restlos verzehrt.

2. Irgendwelche Erkrankungen und Beeinflussungen des Gesundheitszustandes der Tiere kamen durch die Fütterung des Gärfutters nicht vor, auch nicht durch die Gabe von 31,0 kg pro Kopf und Tag.

3. Bezüglich der Milchmenge ergab sich bei gleichbleibendem Körpergewicht, daß wohl unter dem Einfluß des eigenartigen, den Tieren ungewohnten Futters infolge Reizung die Milchsekretion sich erhöhte, diese Erhöhung im besten Falle 7 Tage anhielt, um dann wieder beträchtlich zu sinken, daß aber unter Berücksichtigung aller Versuchszahlen und des Gesamteindrucks des Versuches eine sehr wesentliche Steigerung der Milchleistung durch das Süßpreßfutter nicht stattfand. Es muß aber ausdrücklich angeführt werden, daß bei Ausschaltung der Versuchszeiten, in denen Süßpreßfutter von geringem Wert verbraucht wurde, sich die Milchleistung der mit Gärfutter gefütterten Reihe B besser in der Höhe hielt als die der nur mit Heu und Grummet gefütterten Reihe A, daß also der Ersatz einer gewissen Menge Heu und Grummet durch Süßpreßfutter, wenn auch keinen sehr bedeutenden, so doch immerhin einen sichtbaren Einfluß auf die Menge der erzeugten Milch ausgeübt hat.

Es können also die Ergebnisse der Verfütterung des Gärfutters im Vergleich zu Heu und Grummet als günstig bezeichnet werden, auch insofern als den Milchtieren größere Mengen davon ohne Schädigung der Verdauung und ohne Beeinträchtigung der Milchqualität verabreicht werden konnten. Das nach dem Kohlensäureverfahren gewonnene Futter zeigte gewisse Abweichungen, die aber noch der Nachprüfung bedürfen; als wesentlich können diese nicht angesprochen werden. —

Die Frage der Gärfutterbereitung erfordert wegen ihrer großen Wichtigkeit auch in Zukunft ganz besondere Aufmerksamkeit, und nur den vereinigten Anstrengungen der Chemie, Bakteriologie und Landwirtschaft wird es gelingen, einigermaßen Licht in die beklagenswert dürftigen Kenntnisse zu bringen, die wir heute leider noch immer über die chemischen und mykologischen Prozesse der Silofutterherstellung besitzen. [A. 102.]

Die Temperatur des aus einer Lösung entwickelten Dampfes.

Von Dr. E. REISSMANN, Dessau.

(Eingeg. 16./6. 1925.)

In dem schon 100jährigen Streit zwischen der Anschauung Faradays und Gay-Lussacs hatte in letzter Zeit Schreiber in einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ diejenige des ersteren vertreten und nach Experimenten wie auch theoretischen Überlegungen eine Temperatur des Dampfes gleich der des reinen Lösungsmittels gefordert. Der Verfasser dieses Aufsatzes war dem entgegengetreten und hatte experimentelle und theoretische Beweise²⁾ erbracht, nach denen die Temperatur

des Dampfes gleich der der siedenden Lösung ist. In dem sich an diese Veröffentlichung anschließenden Meinungsaustausch zwischen uns beiden schlug die Firma des letzteren, die Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Wolfener Farbenfabrik, Wolfen Krs. Bitterfeld, vor, durch gemeinsame Versuche der beiden Gegner die Frage endgültig zu entscheiden. Diese Untersuchungen wurden auf Einladung der Firma in Wolfen gemeinsam von Schreiber und mir ausgeführt. Die Versuche bestätigten die vom Verfasser a. a. O. veröffentlichten Ergebnisse, und Prof. Dr. K. Schreiber verließ Wolfen mit der Feststellung, daß gegen die Versuche nichts einzuwenden sei. Es wurde eine gemeinsame Veröffentlichung dieser Ergebnisse geplant. Bei Ausarbeitung des Entwurfs hierzu, ist nun neuerdings eine Wendung insofern eingetreten, als Prof. Schreiber behauptet „die angestellten Versuche sprechen dafür, daß der Dampf die Temperatur des siedenden reinen Lösungsmittels (also 100 ° C) habe“. Eine Einigung hierüber war nicht zu erzielen. Ich bin infolgedessen gezwungen, die Untersuchungen allein zu veröffentlichen.

A. Direkte Messung der Dampftemperatur.

In letzter Zeit erschienen weitere Arbeiten über die Temperaturmessung des Dampfes. Möbius³⁾ erhielt Temperaturen, die zwischen 100° und der Temperatur der Lösung lagen und gab dabei Versuche an, die die außerordentlich große Wärmeausstrahlung des Dampfes zeigten. Auch in amerikanischen Zeitschriften ist ein lebhafter Kampf über diese Frage entstanden, in dessen Verlauf Bahlke und Wilson⁴⁾ Versuche mitteilten, in denen auch Temperaturen gemessen wurden, die wesentlich höher als 100° lagen.

Bei den gemeinsamen Versuchen erschien uns die Apparatur von Knoblauch und Reiher⁵⁾, die ich schon seinerzeit benutzt hatte, als die günstigste. Sie ist in Fig. 1 (s. S. 1041) dargestellt.

Die Versuche wurden zunächst in der von mir ausgeführten Weise wiederholt, und die damals erhaltenen Ergebnisse bestätigt (Versuch R 1, 2, 3 und 4)⁶⁾.

Um einige Einwendungen Schreibers und die dabei vermuteten Fehlerquellen näher zu untersuchen, wurden folgende weiteren Versuche ausgeführt, bzw. Änderungen an der Apparatur getroffen.

Um zunächst eine Beeinflussung des Dampfthermometers durch herablaufende Kondenswassertropfen zu verhindern, wurde der untere Teil des Thermoelementes II U-förmig umgebogen, so daß die Lötstelle nach oben zeigte. Hierdurch konnte auch ein herablaufender Tropfen beim Abstellen des Versuches die Lötstelle nicht nachträglich abspülen und so das Urteil der Chlorprobe mit Silbernitrat auf Spritzer aus der Lösung fälschen.

Versuch SR₂. Das Siedegefäß S wurde mit einem seitlichen Rohr Z versehen⁷⁾, durch welches kontinuierlich aus dem Tropftrichter Wasser zugeführt und somit die Siedetemperatur der Lösung konstant gehalten werden konnte. Auf die Bedeutung des Rohres R wird bei einem späteren Versuch zurückgekommen. Ein Wasserstandsrohr W gestattete zudem eine Kontrolle der Flüssigkeitshöhe in dem Siedegefäß. Der Versuch zeigte, daß die Ergebnisse durch diese Maßnahme nur wenig geändert wurden.

⁶¹⁾ Die eingehende Darstellung dieser Versuche ist zu finden in der Arbeit H. Niklas, K. Scharrer und A. Strobel, loc. cit. Die Versuche standen unter der Oberleitung des seinerzeitigen Institutsvorstandes Prof. Dr. Kulisch.

¹⁾ Z. techn. Phys. 1923, 19 u. 434. Kali 1921, 307; Chem. App. 1923, 169. Dingl. Pol. Journ. 1923, 95.

²⁾ Z. ang. Ch. 37, 899 [1924].

³⁾ Z. techn. Phys. 1925, 58.

⁴⁾ Chem. and Metallurg. Eng. 1925, 327 u. 387.

⁵⁾ Z. techn. Phys. 1923, 432.

⁶⁾ Z. ang. Ch. 37, 899—901 [1924]. Die Versuche dieser Veröffentlichung werden im folgenden mit „R“, die jetzt gemeinsam ausgeführten mit „SR“ bezeichnet.

⁷⁾ siehe Fig. 2.

Versuche mit Wasser statt einer Lösung.

In dem Versuch R₄ hatte ich seinerzeit Dampf aus reinem Wasser, also Dampf von 100°, entwickelt und dessen Temperatur unter den gleichen Verhältnissen wie bei der Lösung gemessen. Dabei waren zwar Temperaturen über 100° gemessen worden, die aber wesentlich niedriger lagen als die Temperaturen des Dampfes aus einer Lösung, die sich nur um einige Zehntelgrade unter der Lösungstemperatur hielten. Mit diesem „Blindversuch“ war ein ausschlaggebender Beweis erbracht worden. Daß der Dampf aus Wasser zu höher als 100° gemessen wurde, hatte seine leicht erklärlichen Ursachen in 1. einer direkten Strahlung des Ölbad es auf die Lötstelle, 2. einer Erwärmung desjenigen Teiles des Dampfes, welcher das Ölbad berührt, 3. einer Einstrahlung des Ölbad es in den Dampfraum. Alle diese Faktoren waren damals summarisch ermittelt worden. In unseren jetzigen Versuchen SR₃ bis SR₆ griffen wir auf diesen Versuch R₄ zurück und suchten den Einfluß der einzelnen Faktoren getrennt festzustellen.

Versuch SR₃. Zunächst wurde der Einfluß der Verdampfungsgeschwindigkeit ermittelt.

Die folgenden Zahlen stellen jeweils das Mittel aus einer Reihe von Ablesungen dar, die sich über einen Zeitraum von 15–25 Minuten erstrecken, in welcher Zeit die Temperatur des Ölbad es innerhalb geringer Schwankungen (meist $\pm 0,3^\circ$) konstant gehalten wurde. In Anlehnung an Möbius⁸⁾ sind stets nur die Überschüsse über 100° angeführt. Mit v wird das hieraus errechnete Verhältnis von Ölbad- zu Dampftemperatur gekennzeichnet. Die Mittel der konstanten Ablesungen ergaben:

	Ölbad	Dampf	v
langsame Verdampfung	19,1	9,6	0,50
langsame Verdampfung	44,6	24,4	0,55
schnelle Verdampfung	45,2	22,2	0,49

Der Versuch „langsame Verdampfung“ wurde bei etwa halb geöffnetem Hahn des Bunsenbrenners, der Versuch „schnelle Verdampfung“ bei völlig geöffnetem Hahn ausgeführt. Eine genauere Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit wurde bei diesem Versuch noch nicht, sondern erst bei Versuch SR₅ vorgenommen. Es zeigte sich das erwartete Ergebnis, daß bei schnellerer Verdampfung die Temperatur des Dampfes herabsinkt, v also kleiner wird. Die Dampftemperaturen liegen hier merklich höher als bei dem Versuche R₄, bei welchem der Dampf 107° bei Ölbad 128° zeigte. Der Unterschied gegen damals ist darin begründet, daß bei dem Versuch R₄ das Ölbad nicht konstant gehalten wurde und infolge des raschen Ansteigens der Ölbadtemperatur die Dampftemperatur nachhinkte. Es handelt sich hierbei nicht nur um ein Nachhinken der Lötstelle, sondern auch der ganze Dampfraum, der Prallteller P und das Glasrohr G müssen erst die höhere Temperatur annehmen.

Versuch SR₄. Um eine direkte Wärmestrahlung des Ölbad es auf das Dampfthermometer zu verhindern, wurde über die Lötstelle desselben ein innen und außen polierter, doppelter vernickelter Kupferzylinder C geschoben. Die Temperaturmittel waren:

Ölbad	Dampf	v
20,9	9,4	0,45
43,9	21,2	0,48

Der Versuch zeigte, daß eine direkte Strahlung, wenn auch nicht sehr erheblich stark, festzustellen war.

Da diese direkte Strahlung auf die Lötstelle sich als nur gering erwies, konnte ein Versuch, die direkte Strahlung des Pralltellers P zu verringern, weggelassen werden. Die Strahlung dieses Pralltellers ist zweifellos noch geringer als die des Ölbad es im Versuch SR₄.

Versuch SR₅. Um in dem toten Dampfraum L ein Durchströmen von Dampf hervorzurufen, wurden in den Kork

K Löcher gebohrt, so daß ein Teil des Dampfes aus diesen entwich, während der andere Teil durch das Glasrohr G strömte.

Ölbad	Lösung	v
20,4	8,0	0,39

Auch durch diese Maßnahme war der Dampf dem Einfluß des erwärmenden Ölbad es etwas mehr entzogen worden.

Versuch SR₆. Eine starke Erwärmung des Dampfes mußte die untere Ecke des Ölbad es hervorrufen, an der der Dampf direkt vorbeiströmte, ehe er in das Glasrohr G gelangt. Um dies zu verhindern, wurde an dem Glasrohr G eine Flasche F befestigt, deren Boden abgesprengt war, und die mit ihrem unteren Rand etwa 2 cm unter die Oberfläche der Lösung tauchte. Der Dampf, der sich außerhalb der Tauchflasche entwickelte, strömte am Ölbad vorbei und zu den Löchern im Kork heraus. Der Dampf, der unter der Flasche entstand, strömte durch diese und das Glasrohr, in dem sich das Dampfthermometer befand.

	Ölbad	Dampf	v
langsame Verdampfung	22,4	5,4	0,24
langsame Verdampfung	41,7	9,3	0,22
schnelle Verdampfung	41,8	8,3	0,20

Diese Abänderung hatte somit den Dampf um einen weiteren beträchtlichen Teil der Erwärmung entzogen.

Die so abgeänderte Apparatur zeigt die Fig. 2. Mit ihr war es gelungen, gegenüber der bisherigen Apparatur

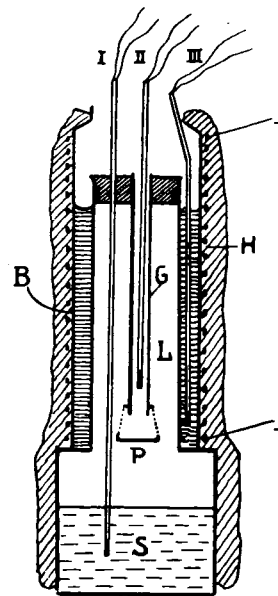


Fig. 1.

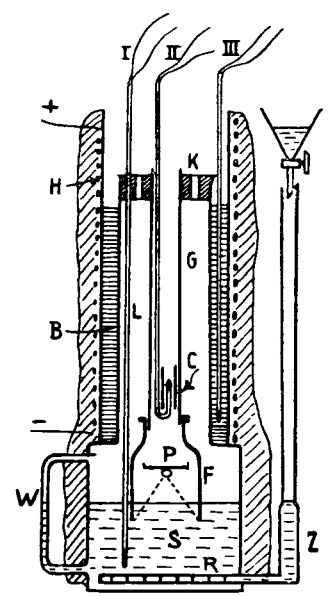


Fig. 2.

den Dampf zu einem beträchtlichen Teil dem Einfluß des heizenden Ölbad es zu entziehen, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt, bei welcher auf Grund der gefundenen v-Werte die Dampftemperatur für die alte Apparatur auf gleiche Öltemperatur umgerechnet wurde, um den Vergleich mit den Ergebnissen der abgeänderten Apparatur zu ermöglichen.

	Alte Apparatur			Abgeänderte Apparatur	
	Ölbad	Dampf	v	Ölbad	Dampf
langsame Verdampfung	22,4	11,2	0,50	5,4	0,24
langsame Verdampfung	41,7	22,9	0,55	9,3	0,22
schnelle Verdampfung	41,8	20,5	0,49	8,3	0,20

Es war zwar immerhin noch eine Erwärmung des Dampfes durch das Ölbad vorhanden. Sie war aber z. B. bei einem Ölbad mit 141,8° von 120,5° auf 108,3° heruntergegangen. Dieser Erfolg erschien groß genug, um für die weiteren Versuche eine einwandfreie Entscheidung fällen zu können. Es wurde daher wieder zu den Versuchen mit Lösungen übergegangen.

Versuche mit Lösungen.

Versuch SR₈. Der Versuch stellte eine Wiederholung des Versuches SR₂ dar. Der Kurvenverlauf der Temperaturen

⁸⁾ l. c.

zeigte das gleiche Bild wie im Versuch SR_2 und den Versuchen $R1$, 2 und 3. Auch in der abgeänderten Apparatur lag die Temperatur des Dampfes höher als die der Lösung, wenn das Ölbad heißer war, und sie lag höher als die des Ölbad, wenn das Ölbad kälter war als die Lösung. Die Mittel der konstanten Zeiten sind:

Ölbad	Lösung	Dampf	Δt
29,6	16,0	21,3	+ 5,3
30,7	31,0	30,3	— 0,7
30,8	44,1	34,8	— 9,3

Bei Gleichheit von Ölbad und Lösung lag auch die Dampftemperatur dicht dabei, allerdings immer noch etwas kälter als die Temperatur der Lösung. Der Unterschied betrug jetzt im Mittel noch 0,7°. Bei dem Versuch SR_2 dagegen hatte er 1,1° betragen. Obwohl wir in den Versuchen SR_3 bis SR_6 durch Abänderung der Apparatur die Heizwirkung des Ölbad verringert hatten, war nicht etwa — wie im Falle Faraday zu erwarten gewesen wäre — die Dampftemperatur gesunken, sondern sie hatte sich sogar der Temperatur der Lösung genähert. Wie diese Näherung zustande kommt, wird in Versuch SR_{10} besprochen werden.

Versuch SR_6 . Die Versuche SR_3 und SR_6 hatten gezeigt, daß durch Vergrößern der Dampfgeschwindigkeit der Dampf, der mit 100° entsteht, in der Apparatur nicht so hoch überhitzt wird, also mit anderen Worten, daß bei größerer Verdampfungsgeschwindigkeit die Temperatur des Thermoelementes geringer wird. Dieser Einfluß wurde jetzt bei dem aus der Lösung entwickelten Dampf untersucht. Die Verdampfungsgeschwindigkeiten bei halb geöffnetem, völlig geöffnetem Gashahn und bei zwei Brennern wurden gemessen durch die Menge des nachgefüllten Wassers. Die Temperaturmittel ergaben:

Verdampfungsgeschwindigkeit

ccm/Min.	Ölbad	Lösung	Dampf	Δt
6,9	32,3	32,3	31,8	0,5
9,1	32,3	32,2	31,8	0,4
13,3	32,7	32,6	32,2	0,4

Das Absinken der Dampftemperatur, wie es bei einem Dampf, der nach Faraday mit 100° entsteht, erwartet werden mußte, trat nicht ein. Hingegen war bei den hohen Verdampfungsgeschwindigkeiten die Differenz auf 0,4° zurückgegangen gegenüber 0,7° bei dem vorhergehenden Versuch.

Versuch SR_{10} . Trotz allem bestand immer noch diese Temperaturdifferenz von 0,4°. Wir hatten bei den Versuchen SR_3 bis SR_6 gesehen, ein wie hohes Absorptionsvermögen für Wärmestrahlung der überhitzte Dampf besitzt. Sein Emissionsvermögen ist demzufolge ebenso hoch. Dies aber konnte sich an der Stelle des Siedegefäßes bemerkbar machen, wo der Dampf an dem isolierten Ringraum zwischen Flüssigkeitsoberfläche und dem Boden des Ölbad vorbeiströmte. Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Annahme zeigte schon Versuch SR_6 . Hier war die Differenz zwischen Dampf und Lösung gegenüber der alten Apparatur von 1,1° auf 0,7° bei der abgeänderten zurückgegangen. Es hatte nämlich die abgeänderte Apparatur den Dampf wohl einerseits der Heizwirkung des Ölbades beträchtlich entzogen, andererseits aber auch die Abkühlung an diesem Ringraum verringert. Dieser Ringraum wurde jetzt dadurch völlig beseitigt, daß die Lösung das Siedegefäß nicht mehr nur halb, sondern völlig erfüllte.

Ölbad	Lösung	Dampf	Δt
26,4	26,3	26,2	— 0,1

Die Temperaturdifferenz war auf 0,1° zurückgegangen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei einigen Ablesungen ein meßbarer Unterschied überhaupt nicht mehr vorhanden war. Zudem ist die Zahl 0,1° durch Mittelbildung entstanden, die Meßgenauigkeit der Apparatur betrug dagegen nur 0,2°, während

0,1° bestenfalls noch bei der leichtesten Bewegung der Nadel des Galvanometers geschätzt werden konnten.

B. Indirekte Versuche.

Eine weitere Möglichkeit zur Klärung der strittigen Frage wurde von Schreiber⁹⁾ vorgeschlagen auf Grund folgender Überlegung. Leitet man in eine Lösung, die beispielsweise bei 120° siedet, Dampf von 100° ein, so ist dieser nach Faraday mit der Lösung im Gleichgewicht und es erfolgt keine Änderung dieses stabilen Zustandes. Wird dagegen überhitzter Dampf von 110°, 120° oder 130° eingeleitet, so muß dieser seine 10°, 20° bzw. 30° entsprechende Überhitzungswärme abgeben, Wasser muß verdampfen und die Lösung sich folglich konzentrieren.

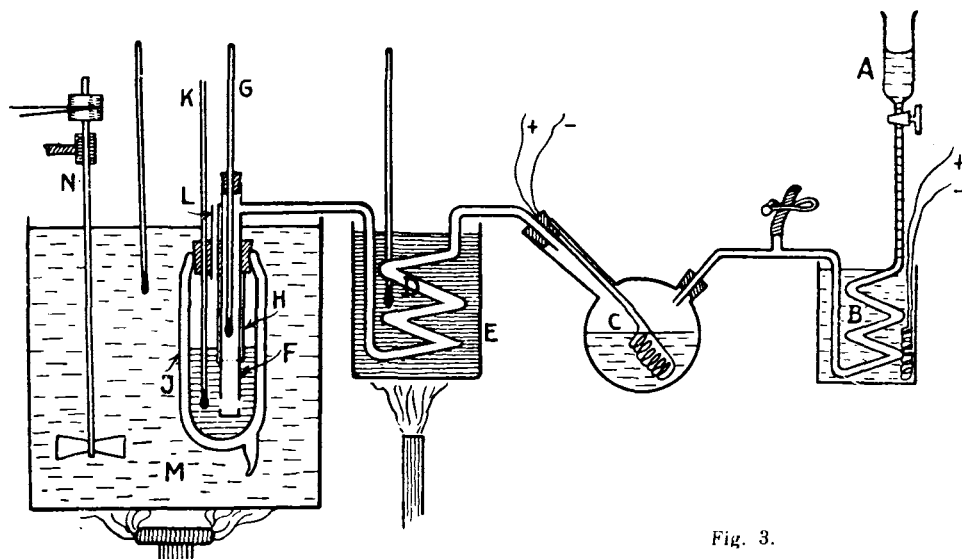


Fig. 3.

Nach Gay-Lussac dagegen liegen die Verhältnisse anders. Nach ihm ist überhitzter Dampf von 120° im Gleichgewicht mit der Lösung vom Siedepunkt 120°. Ein Dampf von 110° dagegen ist zu kalt, er muß der Lösung Wärme entziehen und die Lösung verdünnt sich durch das entzogene Wärme entsprechende Kondensat. Andererseits muß ein Dampf von 130° seine Überhitzungswärme von 10° an die Lösung abgeben und diese somit konzentrieren.

Diese Versuche hatte seinerzeit Schreiber ausgeführt und dabei die oben besprochenen Ergebnisse¹⁰⁾ erhalten, die Faradays Anschauung von der Temperatur des Dampfes fordert. Ich hatte damals diese Versuche ebenfalls ausgeführt. Merkwürdigerweise aber fand ich das direkte Gegenteil der Versuche Schreibers: die Versuche verliefen so, wie es nach Gay-Lussac erforderlich ist. Um diesen unerklärlichen Widerspruch der beiderseitigen Versuche zu entscheiden, wurde daher auch diese Versuchsreihe wiederholt.

Die Versuche wurden mit der Apparatur nach Fig. 3 ausgeführt:

Von einem Tropftrichter A floß Wasser durch ein Vorwärmgefäß B nach dem Dampfentwickler C. Der Dampf wurde in einer Kupferschlange D durch das Ölbad E überhitzt und in die Lösung eingeblasen. Das Einblaserohr F war am Boden geschlossen und besaß dicht über diesem seitliche Öffnungen. Das Thermometer G zeigte die Temperatur des überhitzten Dampfes an. Um es von der außen an das Rohr F anspritzenden Lösung möglichst unbeeinflusst zu halten, war ein Schutzrohr H aus Glas überschohen. Die Lösung befand sich in einem Dewargefäß J. Ihre Temperatur zeigte Thermometer K. Der Abdampf trat aus dem Rohr L aus. Das Dewargefäß J befand

⁹⁾ Claassen, Ch. Ztg. 48, 509 [1924].

¹⁰⁾ vgl. die Mitteilung Claassens, l. c.

sich bis über dem Stopfen in einem Heizbad M, das durch einen Rührer N kräftig bewegt wurde.

Im Dewargefäß befanden sich etwa 300 ccm einer Chlorcalciumlösung vom Siedepunkt von etwa 115°. Das Heizbad M wurde stets auf der Temperatur der Lösung im Gefäß J gehalten; um sicher zu gehen beim 12. Versuch um etwa $\frac{1}{2}$ –1° kälter, beim 13. und 14. Versuch um $\frac{1}{2}$ –1° heißer als die Lösung. Entsprechend oben angeführter Überlegung wurden drei Versuchsreihen durchgeführt mit einer Überhitzungstemperatur des eingblasenen Dampfes von etwa 125°, 115° und 105°. Die eigentliche Versuchsbeobachtung begann erst, nachdem bereits über eine Stunde lang der Versuch im Gange war.

Versuch SR₁₂. Dampfüberhitzung heißer als Lösung. Die Temperatur des überhitzten Dampfes schwankte zwischen 122,0° und 126,2°, sie betrug im Mittel 124,1°. Die Temperatur der Lösung stieg allmählich von 113,45° auf 115,32°. Während 2 Stunden 45 Min. wurden insgesamt etwa 1,4 kg Wasserdampf durchgeblasen.

Versuch SR₁₃. Dampfüberhitzung gleich Lösungstemperatur. Die Überhitzungstemperatur schwankte zwischen 111,0° und 115,2°, im Mittel 113°. Die Temperatur der Lösung schwankte zwischen 114,20° und 114,10°, blieb demnach konstant. Im Laufe von 2 Stunden 20 Min. wurden 1,2 kg Wasserdampf durchgeblasen.

Versuch SR₁₄. Dampfüberhitzung kälter als Lösung. Die Temperatur des Dampfes schwankte zwischen 107,3° und 104,1°, im Mittel 105,2°. Die Temperatur der Lösung sank kontinuierlich von 115,43° bis auf 114,15°. Während 2 Stunden 30 Min. wurden 1,1 kg Wasserdampf eingeleitet.

Die Versuche verliefen demnach so, wie ich sie seinerzeit erhalten hatte, und ergaben gemäß der oben geführten Überlegung einen weiteren einwandfreien Beweis für die Anschauung Gay-Lussacs. Wie das entgegengesetzte Ergebnis der seinerzeitigen Versuche von Schreiber zustande gekommen ist, konnte nicht geklärt werden.

Für diese Versuche war es von Interesse festzustellen, inwieweit sich die Temperatur zwischen dem eingblasenen Dampf und der Lösung ausgleicht, d. h. also mit welcher Temperatur der mit 100° eingblasene Dampf die Lösung verläßt. Eine einfache Messung der Temperatur des Abdampfes in dieser Apparatur war nach den gemachten Erfahrungen völlig unzuverlässig. Es wurde daher zu diesem Zwecke auf die früher benutzte Apparatur nach Fig. 2 zurückgegriffen. Der seitliche Stutzen Z wurde zum Einblasen von Dampf verwendet, das Steigerrohr mit dem Tropftrichter entfernt. Der Dampf trat durch Z in das quer über den Boden des Siedegefäßes S führende Rohr R ein. Dieses hatte nach beiden Seiten zu je acht Löcher von 0,7 mm Durchmesser.

Versuch SR₁₁. Das Siedegefäß wurde entgegen den früheren Versuchen nicht geheizt, sondern durch Rohr Z und R Dampf von 100° eingblasen. Der Versuch verlief daher in bezug auf die Lösung wie die Versuche R₅ und R₆, d. h. wegen der Wärmeabgabe der Siedeblase nach außen sank die Temperatur der Lösung (ihr Siedepunkt) allmählich infolge Kondensation von Wasserdampf. Wie in dem Versuche R₁ wurde die Temperatur des Ölbadestages allmählich gesteigert. Dabei zeigte sich der Verlauf der Temperaturkurve des Dampfes, der ganz ähnlich demjenigen des Versuches R₁ war, bei welchem Dampf durch das Sieden der Lösung entwickelt worden war. Hieraus geht hervor, daß sich der mit 100° eingblasene Dampf in der Apparatur sehr rasch ins Gleichgewicht mit der Temperatur der Lösung setzt.

Dieses Ergebnis ist erklärlich dadurch, daß der Dampf auf seinem Wege durch das Kupferrohr R, bei dem Austritt aus den 16 kleinen Löchern und danach bei dem Durchstreichen der Lösung in Gestalt der kleinen Blasen natürlich ausreichende Gelegenheit hat, die Temperatur der Lösung anzunehmen. Hinzu kommt — als gewisse Bestätigung der Gay-Lussacschen Ansicht — daß gerade das (zwischen einem Dampf von 100° und einer Lösung von der Temperatur ihres Siedepunktes bestehende) in-

stabile Verhältnis zur raschen Ausgleichung und Herstellung des stabilen Gleichgewichtes drängt, der Dampf also mit der Temperatur der Lösung entweicht.

Aus den beiden Beobachtungen, dem Endergebnis der Versuche SR₁ bis SR₁₀ und der Feststellung des eben beschriebenen Versuches SR₁₁, wollte nun Prof. Schreiber schließen, daß der aus einer Lösung entstehende Dampf die Temperatur von 100° hat, weshalb wie schon oben erwähnt, eine Einigung über diese Veröffentlichung nicht möglich war.

Auf die Tatsache, daß wir bei einer Lösungstemperatur von 126,3° im Dampf 126,2° gemessen haben, und daß dies ein Beweis dafür sei, daß der Dampf mit 100° entstehe, glaube ich nicht näher eingehen zu müssen. Anders liegt die Sache bei dem Versuche SR₁₁. Auf meine erste Veröffentlichung hin, erhielt ich von Ziv.-Ing. Block-Charlottenburg einen Hinweis, der Dampf könnte wohl mit 100° entstehen, sich aber in der Lösung erwärmen und mit höherer Temperatur entweichen. Beobachtungen an Kristallkochern der Zuckerindustrie zeigten bei einem Saftstand von 3 m Höhe und mehr eine starke Überhitzung, während bei niedrigem Saftstand keine wesentliche Überhitzung festzustellen wäre.

Was unsere Versuche anbetrifft, so ist zunächst festzustellen, daß gegenüber einem Saftstand von 3 m unsere Flüssigkeitshöhe in der Apparatur von etwa 7 cm gewiß als „niedrig“ anzusehen ist, demnach der Dampf hier eine zumindestens 100° nahe liegende Temperatur haben müßte. Der Versuch SR₁₁ aber entscheidet in dieser Frage gar nichts, da er nach Gay-Lussac und sonstigen Gesetzen der Wärmelehre ebenso erklärt werden kann wie nach Faraday.

Zu der theoretischen Seite dieser Streitfrage kann gesagt werden, daß es sich bei der Entscheidung, ob Gay-Lussac oder Faraday nur um die Feststellung eines Gleichgewichtszustandes handeln kann. Wenn Dampf nach Faraday mit 100° aus der Lösung entsteht, so muß er bei dieser Temperatur in Berührung mit der Lösung im Gleichgewicht sein. Schreiber selbst schreibt, daß „der osmotische Druck der Lösung das Gleichgewicht hält“ und daß „an der Grenzfläche Dampf-Lösung ein Temperatursprung besteht“. Auch alle Versuche und theoretischen Erklärungen, die Schreiber bisher zur Stütze seiner Ansicht gegeben hat, fußen auf der klaren Erkenntnis, daß es sich nur um ein Gleichgewicht handeln kann. Andernfalls würde der eigenartige Fall eintreten, daß beim Sieden einer Lösung ein Wassermolekül, das beispielsweise 120° hat, sich unter Zufuhr von Wärme auf 100° abkühlt und sich danach in Berührung mit derselben Lösung, aus der es eben als Dampf entstanden, sofort wieder auf 120° erwärmt.

Bei der Ausführung der gemeinsamen Versuche hat uns Dr. R. Fuchs unterstützt.

Zusammenfassung.

In gemeinsamen Versuchen der beiden Gegner wurde festgestellt:

1. Die von Reißmann in Z. ang. Ch. 37, 899 [1924] veröffentlichten Versuchsergebnisse wurden bestätigt. Die von Schreiber vermuteten Fehlerquellen in der Apparatur wurden beseitigt, doch wurde das Ergebnis hierdurch nicht beeinflusst, sondern die Beweise wurden nur noch einwandfreier gestellt.

2. Durch weitere Versuche einer indirekten Messung wurde festgestellt, daß ein in eine Lösung eingblasener Dampf von der Temperatur der Lösung mit dieser im Gleichgewicht ist, daß hingegen ein Dampf mit kälterer Temperatur der Lösung Wärme entzieht, andererseits ein Dampf der heißer ist, an diese Wärme abgibt.

Der Streit zwischen Faraday und Gay-Lussac wurde durch meine seinerzeitige Veröffentlichung zugunsten des letzteren entschieden. Dies wurde jetzt bestätigt und durch weitere Versuche erhärtet:

Der aus einer Lösung entwickelte Dampf hat die Temperatur der Lösung.

[A. 113].

Einige Bemerkungen über den farbaufhellenden Einfluß von Sulfoxygruppen¹⁾ bestimmter Stellung bei Azofarbstoffen.

Von JULIUS OBERMILLER, München-Gladbach.

(Eingeg. 13./7. 1925.)

Vor kurzem hat E. Wanner²⁾ über die Ergebnisse seiner spektroskopischen Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Substituenten auf das Aussehen von Azofarbstoffen berichtet. Er kommt dabei unter anderm zu dem Schlusse, daß die Feststellungen von W. Meuly, nach denen die Einführung von Sulfoxygruppen in einen Azokomplex durchweg eine positive Farbänderung zur Folge haben würde, im großen und ganzen zu bestätigen seien. Er ist aber auf zwei, als Ausnahmen bezeichnete Fälle gestoßen, in denen er eine negative Farbverschiebung nachzuweisen vermocht hat. Es handelt sich hier um die Disazokombination: Aminoazotoluoldisulfonsäure + 2,8-Aminonaphthol-6-sulfonsäure (γ -Säure), sauer gekuppelt, die einen deutlich aufgehellten Ton gegenüber der Kombination mit der Aminoazotoluolmonosulfonsäure aufwies. Weiterhin zeigte der sehr ähnlich zusammengesetzte Farbstoff: Aminoazobenzoldisulfonsäure + β -Naphthol, das Biebricher Scharlach, ebenfalls wieder eine gewisse derartige Aufhellung gegenüber der Verwendung der Monosulfonsäure.

Derartige Fälle eines farbaufhellenden Einflusses der Sulfoxygruppe sind indessen nicht so sehr selten. So habe ich selbst früher bei unveröffentlicht gebliebenen Untersuchungen über den farbverschiebenden Einfluß der Substituenten sowohl bei Mono-, als auch Dis- und Trisazofarbstoffen feststellen können, daß sie, wenn sie als Endkomponente die β -Naphthol-6-sulfonsäure (Schäffersche Säure) trugen, stets etwas aufgehellter waren, als wenn sie mit dem nicht sulfonierten β -Naphthol abgeschlossen. Einer Ausnahme bin ich hierbei meines Erinnerns nicht begegnet. Nach diesen Beobachtungen, die sich allerdings nur auf eine rein äußerliche Bewertung von Ausfärbungen der Farbstoffe gründeten, würde eine 6-ständige Sulfoxygruppe des β -Naphtholkomplexes in allgemeiner Weise negativ wirken. Damit ständen auch meine weiteren Beobachtungen im Einklange, nach denen die Azofarbstoffe mit der β -Naphthol-6,8-disulfonsäure (G-Säure) gegenüber denjenigen mit der 8-Monosulfonsäure (Croceinsäure) ebenfalls als etwas aufgehellt sich erwiesen.

Fernerhin hat A. v. Weinberg bei der interessanten Entwicklung seiner „Kinetischen Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen“³⁾ unter anderm darauf hingewiesen, daß die Azofarbstoffe aus Benzidinen und der β -Naphthol-3,6-disulfonsäure (R-Säure) stark aufgehellt werden, sobald die Benzidine in o-Stellung zur Biphenyl-

bindung mit Sulfoxygruppen oder anderen Substituenten beladen sind. Der Farbstoffton geht dabei von rotblau oder blau bis nach rot wieder zurück. v. Weinberg erklärt sich dies dadurch, daß bei den in Frage stehenden o-Besetzungen eine gleichmäßigere Belastung des Moleküls stattfindet, und daß damit eine geringere Störung der hier anzunehmenden Vibrationen, oder gar eine gewisse Paralisierung von bereits vorhandenen Störungen, verbunden ist. Demgemäß findet dann keine Verlangsamung, sondern schließlich sogar wieder eine Beschleunigung der Vibrationen statt, was gleichbedeutend mit einem Zurückrücken der Absorptionsbanden nach dem Violetten hin oder einer Aufhellung des Farbstofftons ist.

Bei dem ausnahmslos vorhandenen Einfluß der Stellung eines Substituenten, und zwar vorzugsweise gewisser o-Stellungen desselben, möchte ich nun ganz allgemein noch zum Ausdruck bringen, daß man sich in dem Falle des Naphthalinrings bei theoretischen Erwägungen der vorliegenden Art stets vor Augen halten muß, daß dieses Ringgebilde nur bedingt mit dem Benzolring zu vergleichen ist⁴⁾. So sind vor allem die 2,3- und die 6,7-Stellungen des Naphthalinrings keine echten o-Stellungen. Diese letztere Tatsache, die bis jetzt vielfach nicht die genügende Beachtung gefunden hat, ist bekanntlich zuerst von Bamberger⁵⁾ erkannt worden. Späterhin habe auch ich selbst⁶⁾ bei Gelegenheit meiner leider durch den Krieg abgebrochenen Untersuchungen über das Substitutionsproblem verschiedene weitere Beweise hierfür anführen vermocht.

[A. 112.]

Anmerkung von A. Binz: Vom Standpunkt der Chemie der Sulfoxyverbindungen (Hydrosulfit, Formaldehydsulfoxyat) aus kann man der von Obermiller angewandten Nomenklatur (Sulfoxygruppe statt Sulfogruppe) wohl kaum zustimmen.

Untersuchung auf Imprägnierung von Holz mit Metallsalzen durch Röntgenstrahlen.

Erwiderung auf die Veröffentlichung von Dr. Fr. Moll¹⁾.

Von Dr. CARL SCHANTZ, Freiburg i. Br.

(Eingeg. 16./7. 1925.)

Dr. Moll kritisiert die Untersuchung von imprägniertem Holz mittels Röntgenstrahlen auf Grund eigener Versuche und kommt zu dem Ergebnis: „Die an das Röntgenbild gestellten Erwartungen müssen demnach als verfehlt bezeichnet werden“.

Ich habe als erster die Röntgenstrahlen zur Untersuchung imprägnierten Holzes verwendet. Infolgedessen dürfte das Dr. Moll vorliegende Gutachten entweder von mir selbst verfaßt worden sein, oder wenigstens meine bisher noch nicht veröffentlichten Arbeiten auf diesem Gebiete zur Grundlage haben.

Daß es nicht genügt, lediglich einige Holzscheiben vor irgendeine Röntgenröhre zu halten, dürfte wohl jedem, der die Physik der Röntgenstrahlen kennt, klar sein. In der Veröffentlichung von Dr. Moll werden wohl einige Angaben gemacht, wie er die Untersuchungen vorgenommen hat. Zu ersehen ist jedoch daraus nichts. Vor allen Dingen ist durchaus unklar, was er meint, wenn er schreibt: „Zur Untersuchung wurde eine weiche Röhre benutzt, deren Härte sich während der Untersuchungsdauer zwischen 5 und 6 bewegte“. Bekanntlich kann man die Härte einer Röntgenstrahlung

¹⁾ Den zurzeit noch gebräuchlicheren, nicht sehr rationellen Ausdruck „Sulfogruppe“, und ebenso auch „Sulfosäure“, „sulfieren“ oder „sulfurieren“, habe ich — im Anschluß an die Bezeichnungen „Carboxylgruppe“ und Carbonsäure — schon in meinen früheren Abhandlungen durch „Sulfoxygruppe“, „Sulfonsäure“, und deshalb auch „sulfonieren“ ersetzt.

²⁾ Z. ang. Ch. 38, 513 [1925].

³⁾ Braunschweig 1914, Vieweg und Sohn. Seite 88.

⁴⁾ Vgl. u. a. Willstätter und King, Ber. 46, 530 [1913].

⁵⁾ Ann. 257, 32 [1890].

⁶⁾ Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern, Leipzig 1909, Joh. Ambr. Barth. Seite 132. — Z. ang. Ch. 27, 37 [1914].

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 592 [1925].